

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

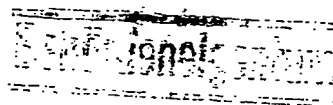


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3723800 A1**

②① Aktenzeichen: P 37 23 800.0
②② Anmeldetag: 18. 7. 87
②③ Offenlegungstag: 2. 2. 89

⑥① Int. Cl. 4:
B43L 19/00
C 08 L 23/16
C 08 L 23/02
C 08 L 91/02



DE 3723800 A1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Pask, Stephen David, Dr., 4047 Dormagen, DE;
Schabel, Karl-Heinz, 5093 Burscheid, DE;
Zingelmann, Gerd; Wieder, Wolfgang, Dr., 5090
Leverkusen, DE; Steger, Lothar, Dr., 6900
Heidelberg, DE; Voortman, Albert, 6830
Schwetzingen, DE

⑤④ Verwendung von EPDM-Massen als Radiergummi

Aus teilvernetztem EPDM, Polyolefin und gegebenenfalls
schwefelfreiem Faktis hergestellte Massen eignen sich zur
Herstellung von Radiergummi mit ausgezeichneten Eigen-
schaften.

DE 3723800 A1

Patentansprüche

1. Verwendung von Massen aus

- a) 40 bis 85 Gewichtsteilen teilvernetztem EPDM,
- b) 15 bis 60 Gewichtsteilen Polyolefin mit einem Erweichungspunkt nach Vicat über 80° C,
- c) 100 bis 225 Gewichtsteilen anorganischem Füllstoff,
- d) bis zu 100 Gewichtsteilen schwefelfreiem Faktis und gegebenenfalls
- e) weiteren Hilfsmitteln

mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten a) plus b) 100 Gewichtsteile beträgt, als Rasiertgummi.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Massen 160 bis 220 Gewichtsteile Füllstoff c) pro 100 Gewichtsteile der Komponenten a) + b) enthalten.

3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das EPDM in Gegenwart des Polyolefins teilvernetztes worden ist.

4. Verwendung nach Ansprüchen 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß eine dynamische Teilvernetzung stattgefunden hat.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung gefüllter Massen auf Basis von teilvernetztem EPDM und Polyolefin als Radiertgummi.

Früher hat man Radiertgummis ausschließlich auf der Grundlage von Naturkautschuk hergestellt. Dieser wurde nach Zugabe von Faktis, Füllstoff und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln teilvulkanisiert. Neben derartigen Radiertgummis haben sich jedoch solche auf Basis von Synthesekautschuk mehr und mehr durchgesetzt. Es hat nicht an Vorschlägen für geeignete Grundlagen gemangelt. So sind u. a. chloriertes Polyethylen, EPDM, Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate, Ethylen/Ethylacrylat-Copolymerisate, ataktisches Polypropylen, Styrol/Butadien-Kautschuk und Nitrilkautschuk erwähnt worden (DE-PS 30 43 941). Neuerdings hat man Polypropylen, in das vollvernetztes EPDM eingelagert worden ist, empfohlen (DE-PS 34 06 896).

Radiertgummis müssen einer Vielzahl von Anforderungen gerecht werden; insbesondere verlangt man ausgezeichnetes Radiertvermögen, gute Griffigkeit, Weiterreißfestigkeit und Alterungsbeständigkeit.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich aus Massen aus teilvernetztem EPDM und Polyolefin Radiertgummis mit einer glücklichen Kombination von wünschenswerten Eigenschaften herstellen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Massen aus

- a) 40 bis 85 Gewichtsteilen teilvernetztem EPDM,
- b) 15 bis 60 Gewichtsteilen Polyolefin mit einem Erweichungspunkt nach Vicat über 80° C,
- c) 100 bis 225, vorzugsweise 160 bis 220, Gewichtsteilen anorganischem Füllstoff,
- d) bis zu 100 Gewichtsteilen schwefelfreiem Faktis und gegebenenfalls
- e) weiteren Hilfsmitteln

mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten a) plus b) 100 Gewichtsteile beträgt, als Rasiertgummi.

Bevorzugte EPDMs a) umfassen Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymerisate mit einem Gewichtsverhältnis von Ethylen- zu Propylenresten von 35 : 65 bis 85 : 15 und 1 bis 20 olefinischen Doppelbindungen pro 1000 C-Atome in der Hauptkette.

Über den Gehalt an copolymerisierten Ethylenresten lassen sich die EPDM-Eigenschaften leicht beeinflussen: Mit steigendem Gehalt an Ethylenresten geht das EPDM vom amorphen in einen teilkristallinen Zustand mit wachsenden Anteilen kristalliner Polyethylensequenzen über. Es hat sich herausgestellt, daß Mischungen zweier verschiedener EPDM-Typen aus 30 bis 70, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% EPDM mit 60 bis 80 Gew.-% Ethylenresten und 70 bis 30, vorzugsweise 70 bis 50, Gew.-% EPDM mit 40 bis weniger als 60 Gew.-% Ethylenresten Radiertgummis mit einer besonders wünschenswerten Kombination von Weichheit, Festigkeit und Abriebverhalten ergeben.

Geeignete Dien-monomere für EPDM a) sind beispielsweise konjugierte Diene, z. B. Isopren und Butadien-1,3, und nichtkonjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen, z. B. 1,4-Pentadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien und 1,4-Octadien; cyclische Diene, z. B. Cyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclooctadien und Dicyclopentadien; Alkyliden- und Alkenylnorbornene, z. B. 5-Ethyliden-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene.

Bevorzugt sind die nichtkonjugierten Diene Hexadien-1,5, Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt im EPDM a) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf EPDM a).

Derartige EPDM-Kautschuke sind z. B. in der DE-OS 28 08 709 beschrieben.

Die Mooney-Viskositäten ($ML_1 + 4/100^\circ\text{C}$) des EPDM a) können zwischen 25 und 125, vorzugsweise zwischen 50 und 90 liegen.

Unter "teilvernetzt" im Sinne der Erfindung versteht man einen Vernetzungsgrad von 10 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 80 Gew.-%. Der Vernetzungsgrad wird durch 48stündige Extraktion mit Cyclohexan bei Raumtemperatur nach der Formel

$$\frac{\text{Gesamt-EPDM minus lösliches EPDM}}{\text{Gesamt-EPDM}} \cdot 100 [\%]$$

bestimmt. Teilvernetztes, thermoplastische Elastomere, die teilvernetztes EPDM enthalten, werden beispielsweise in der US-PS 37 58 643 beschrieben.

Bevorzugte Polyolefine b) umfassen Monoolefinpolymerisate wie Polyethylene, Polypropylene, ihre Mischungen und Copolymerisate mit einem Erweichungspunkt nach Vicat (DIN 53 460, Vicat-B) über 80°C.

Besonders bevorzugte Polyolefine b) sind Polypropylene mit Schmelzindices (MFI nach DIN 53 735, gemessen bei 230°C/2,16 kp) von 0,3 bis 18, insbesondere von 4 bis 11. Bevorzugte Polypropylene b) können bis zu 12 Gew.-%, bezogen auf Polypropylen b), copolymerisierte Ethylen- oder Butylenreste enthalten. Wenn solche bevorzugten Polyolefine keiner besonderen Behandlung unterworfen werden, enthalten sie in der Regel mehr als 80 Gew.-% kristallines Material.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das EPDM a) in Gegenwart des Polyolefins b) teilvernetzt. Besonders geeignet ist die sog. dynamische Vernetzung; vgl. US-PS 37 58 643, Sp 5, Z. 37—59; US-PS 38 06 558, Re. 31 518, 32 028.

Bevorzugte anorganische Füllstoffe c) umfassen z. B. Kreide, Magnesiumoxid, Quarzmehl, Glasmehl, Bims- mehl, Ton, Aluminiumoxid und deren Mischungen. Die Wahl des Füllstoffs hängt u. a. vom Einsatzzweck des Radiergummis ab; für Bleistiftradiergummis verwendet man oft Kreide, für Tintenradiergummis Quarzmehl und/oder Bims- mehl.

Faktis ist ein Polymerisationsprodukt aus ungesättigten pflanzlichen und gegebenenfalls tierischen Ölen, wie Rüböl, Leinöl, Sojaöl oder Fischöl, und dient als Verarbeitungshilfsmittel in der Kautschukindustrie; vgl. Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 18 (1965), 577—580. In Radiergummimassen verbessert Faktis die Füllbarkeit der Massen und das Radiervermögen.

Schwefelfreier Faktis ist beispielsweise aus der EP-A 1 21 699 bekannt. Er kann u. a. durch Epoxidierung und anschließende Vernetzung von natürlichen Triglyceriden ungesättigter Fettsäuren erhalten werden. Als Vernetzungsmittel können mit Epoxidgruppen reaktive polyfunktionelle Verbindungen wie Polycarbonsäuren, Polyhydroxylverbindungen und Polyamine dienen. Bevorzugter schwefelhaltiger Faktis d) wird aus epoxierten Ölen mit einem Epoxid-Sauerstoff-Gehalt von 4 bis 9 Gew.-%, bezogen auf epoxidiertes Öl, hergestellt. Der erfindungsgemäß zu verwendende schwefelhaltige Faktis d) ist vorzugsweise weder in EPDM a) noch in Polyolefin b) löslich. Der schwefelfreie Faktis d) wird vorzugsweise in Mengen von 20 bis 80 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile a + b, eingesetzt. Ohne oder mit weniger Faktis erhält man harten Radiergummi; die obere Mengenbegrenzung ergibt sich durch einen beginnenden Schmiereffekt beim Radieren.

Es war überraschend, daß schwefelfreier Faktis auch in Zusammensetzungen auf der Grundlage von teilvernetztem EPDM und Polyolefin derart wirksam ist, daß die für Radiergummi erwünschten Eigenschaften mit schwefelfreiem Faktis ein Optimum erreichen.

Gegebenenfalls zu verwendende weitere Hilfsmittel d) umfassen u. a. Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren gegen thermischen und oxidativen Abbau.

Zu den weiteren Hilfsmitteln e) zählen insbesondere Weichmacher für EPDM, d. h. Verbindungen, die in EPDM löslich sind oder in der Lage sind, vernetztes EPDM anzuquellen. Bevorzugter Weichmacher für EPDM a) umfassen Paraffine mit einem als Gewichtsmittel bestimmten Molekulargewicht \bar{M}_w von bis zu 20 000; besonders bevorzugte Weichmacher sind insbesondere Paraffinöle und Kohlenwasserstoffpolymerisate, wie z. B. Polyisobutylene. Für die Zwecke der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die Weichmacher in sehr reiner Form eingesetzt werden.

Bevorzugte Pigmente umfassen anorganische Pigmente wie Titanoxid, Eisenoxide und Ultramarinblau; organische Pigmente können ebenfalls eingesetzt werden.

Die Herstellung von teilvernetztem EPDM in Gegenwart von Polyolefin ist beispielsweise in der US-PS 38 06 558 beschrieben. Um die erfindungsgemäß zu verwendenden Massen nach dieser bevorzugten Verfahrensvariante herzustellen, kann man entweder die aus EPDM in Gegenwart des Polyolefins durch teilweise Vernetzung hergestellten Produkte isolieren und diese dann mit den entsprechenden Mengen Füllstoff c) und gegebenenfalls Faktis d) auf einem geeigneten Aromaten, z. B. einem Innenmischer, mischen. Selbstverständlich kann man auch auf die Isolierung des teilvernetzten Produktes verzichten und, vorzugsweise auf einer für kontinuierliche Arbeitsweise geeigneten Mischapparatur, z. B. einem Zweiwellenschneckenknetzer oder einem Einwellenknetzer, den Füllstoff c) und gegebenenfalls Faktis d) einarbeiten. Es ist auch möglich, zuerst sämtliche Komponenten zu mischen und erst dann die Teilvernetzung durchzuführen. Die weiteren Hilfsmittel e) werden jeweils dort zugesetzt, wo ihre Gegenwart sinnvoll ist.

Die Teilvernetzung kann in Gegenwart von Radikalbildern, beispielsweise Peroxiden, wie z. B. Dicumylperoxid oder 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan, erfolgen. Weitere geeignete Radikalbildner sind u. a. in der US-PS 38 06 558, Sp. 3, Z. 25ff beschrieben. Die einzusetzende Menge richtet sich nach dem gewünschten Vernetzungsgrad.

Beispiele

Komponenten

EPDM I:	27 Gew.-% Propylenreste, Ethylidennorbonenreste entsprechend einer Jodzahl von 17,4; Mooney-Viskosität (ML 1 + 4 _{100°C}) 85
EPDM II:	51 Gew.-% Propylenreste, Ethylidennorbonenreste entsprechend einer Jodzahl von 6,9; Mooney-Viskosität (ML 1 + 4 _{100°C}) 70
Polypropylen	Propylen/Ethylen-Copolymerisat mit einem Schmelzindex (MFI, 230°C, 2,16 kp) (®Hostalen PPT 0152 der Fa. Hoechst)

Paraffinöl: ®Ingraspal W 530 der Fa. Fuchsmineralöl Handelsgesellschaft
 Peroxid-Granulat: Granulat enthaltend 45 Gew.-% 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert.-butylperoxy)-hexan auf
 inertem Füllstoff (®Luperox 101-XL der Fa. Pennwalt)

- 5 Die Herstellung der Mischung aus teilvernetztem EPDM und Polyolefin erfolgte auf einem 1-l-Laborknetter mit einer Wellentemperatur von 100°C und einer Wellendrehzahl von 80 Upm gemäß US-PS 38 06 558, Sp 8, Z. 45—72. Das erhaltene Produkt wurde zunächst 1 Minute mit dem Faktis gemischt (Beispiele 1—4); danach wurde der Füllstoff zugegeben. In Beispiel 5 wurde der Füllstoff nach 30 sec Knetzeit zugegeben. Die Gesamt-
- 10 mischzeiten betrugen 7 Minuten. Bei 180°C/300 bar wurden Preßplatten einer Dicke von 0,6 cm hergestellt. Nach einer Preßzeit von 15 Minuten wurden die Proben in der Form auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus den erhaltenden Platten wurden Proben gestanzt. Alle Produkte konnten zu glatten Profilen auf einem Brabender-Laborextruder verarbeitet werden. In ihrem Radiervermögen und ihrer Griffigkeit entsprachen die Produkte dem gewünschten Niveau.

Tabelle

(Mengen in Gewichtsteilen)

	Beispiel Nr. 1	2	3	4	5
20 EPDM I	193,9	213,5	112,3	107,0	—
EPDM II	179,7	197,9	247,1	235,4	507,5
25 Polypropylen	99,3	109,4	89,9	85,6	145,5
Kreide	945,9	1041,6	898,6	855,9	725,0
Faktis	283,7	130,2	269,6	342,4	—
Paraffinöl	94,6	104,2	89,9	85,6	72,5
Peroxid-Granulat	2,84	3,13	2,69	2,57	3,92
30 Härte Shore A (DIN 53 505)	60	73	63	56	76